

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-114636

⑬ Int.Cl.⁴

B 32 B 15/08
7/02

識別記号

1 0 6

庁内整理番号

H-2121-4F
6804-4F

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月19日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 金属光沢を施したプラスチック成形品

⑯ 特 願 昭61-261415

⑰ 出 願 昭61(1986)10月31日

⑱ 発 明 者 岡 部 光 雄 神奈川県横浜市緑区長津田6-4-5

⑲ 出 願 人 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 小西 淳美

明 細 書

1. 発明の名称

金属光沢を施したプラスチック成形品

2. 特許請求の範囲

(1) 熱収縮性樹脂フィルムに1層もしくは2層以上のゴム系プライマー層を介して金属蒸着層を設けてなる熱収縮性フィルムを、金属蒸着層面側を内側に向けて、プラスチック成形品の胴部にとりつけ、且つ熱収縮性フィルムを熱収縮させて、プラスチック成形品の胴部に密着させてなる金属光沢を施したプラスチック成形品。

(2) 前記熱収縮性樹脂フィルムが印刷層を有する熱収縮性樹脂フィルムであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の金属光沢を施したプラスチック成形品。

(3) 熱収縮性樹脂フィルムに1層もしくは2層以上のゴム系プライマー層を介して金属蒸着層を設け、さらに金属蒸着層上に熱接着性樹脂層を設けてなる熱収縮性フィルムを、熱接着

性樹脂層面側を内側に向けて、プラスチック成形品の胴部にとりつけ、且つ熱収縮性フィルムを熱収縮させて、プラスチック成形品の胴部に密着させると共に熱接着性樹脂層をプラスチック成形品の胴部に接着してなる金属光沢を施したプラスチック成形品。

(4) 前記熱収縮性樹脂フィルムが印刷層を有する熱収縮性樹脂フィルムであることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の金属光沢を施したプラスチック成形品。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は金属蒸着層を被着させ、金属光沢を付与したプラスチック成形品に関する。

〔従来の技術〕

熱収縮プラスチックフィルムを有する包装材料による収縮包装は、シャンプー、リンス、化粧品等のガラスビンやプラスチックビンの胴部又は全体部の包装や、ビデオテープ、カセットテープ等のオーディオ部材の包装、電池、ドリ

ソク剤の包装、菓子、菓子箱の包装等、今日幅広く用いられている。

また、プラスチック成形品胴部に転写により金属蒸着層や金属光沢を有するインキの層を被着させる方法や、或いはシルクスクリーン印刷法等の印刷法により、プラスチック成形品胴部に直接に被着させて、金属光沢感や酸素、バリア性を付与することがおこなわれている。

また、バリア性の劣るプラスチック成形品に対して前記のような方法で金属蒸着層を施す方法以外にポリ塩化ビニリデン樹脂をコーティングしてバリア性を付与する方法や、或いはエチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物やポリ塩化ビニリデンなどのバリアー性レジンを中心に樹脂と共に共射出し、バリア層を有する多層容器を作ることがおこなわれている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、収縮プラスチックフィルムに金属層、例えば、金属蒸着層を有する従来の包装材を用いて収縮すると金属蒸着層が収縮プ

ラッシュフィルムに収縮についてゆけず、白化してしまうため、収縮包装には金属蒸着層を用いることができず、金属光沢を出すために金属光沢を有するインキ層を用い金属光沢を出す方法が用いられてきた。しかし、金属インキの場合もともと十分な金属光沢がないため、十分に金属光沢を得ることができない。

また、収縮包装に金属蒸着層を用いる場合が現在ビデオテープ、カセットテープの包装等に少々見られるが、この場合には金属蒸着層を収縮のほとんどない面部に用い、収縮の影響を受けないようにしている。

この場合には、包装体全体に金属蒸着をすることができず、外観・体裁が悪く、また、パスター、ソーライト等の煩雑な工程を行うことが必要となってくるため、包装材製造工程及び収縮工程において困難な点が多い。

また最近、シャンプー、リンス等の筒状のプラスチックビンに胴部に収縮プラスチックフィルムに金属蒸着層をもうけた包装体を収縮させ

たものも見られるがこの場合には、例えば前部のネーム部の蒸着層の亀裂による白化を防止するため、後部や側部のみに収縮させ、前部をできるだけ収縮させないような手段をとっている。

この場合、収縮させる部分を限定させるため、収縮させる前に充分整列させる必要があり、また、部分的に収縮させるため熱オープントンネルをうまく通すことができず、熱風のコントロール等に非常に困難がある。

また、転写による方法は少なくとも転写紙基材(剥離紙)分だけコスト高となり、包装容器の生産にはひきあわないものである。

また、ポリ塩化ビニリデン樹脂液をコーティングする方法は液の調整や、コーティング、乾燥などに手間と時間を要し、コスト高となる。

また、多層に成形する方法は大がかりな装置を必要とし、大ロットでないとコスト高となる。

そこで本発明が解決しようとする問題点はロットの大小にかかわらず低コストで、且つ大が

かりな装置を必要とせずして製造することができる金属光沢を施したプラスチック成形品を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者は、上記の問題点を解決すべく研究の結果、熱収縮性樹脂フィルムにゴム系プライマーを介して金属蒸着層を設けることにより、金属蒸着層の白化が防止され、光沢感のある金属蒸着層をプラスチック成形品に被着することができるを見だし、かかる知見にもとづいて本発明を完成したものである。

即ち、第1の発明は「熱収縮性樹脂フィルムに1層もしくは2層以上のゴム系プライマー層を介して金属蒸着層を設けてなる熱収縮性フィルムを、金属蒸着層面側を内側に向けて、プラスチック成形品の胴部にとりつけ、且つ熱収縮性フィルムを熱収縮させて、プラスチック成形品の胴部に密着させてなる金属光沢を施したプラスチック成形品。」を要旨とするものである。

次に第2の発明は、熱収縮性樹脂フィルムに1層もしくは2層以上のゴム系プライマー層を介して金属蒸着層を設け、さらに金属蒸着層上に熱接着性樹脂層を設けてなる熱収縮性フィルムを、熱接着性樹脂層面側を内側に向けて、プラスチック成形品の胴部にとりつけ、且つ熱収縮性フィルムを熱収縮させて、プラスチック成形品の胴部に密着させると共に熱接着性樹脂層をプラスチック成形品の胴部に接着してなる金属光沢を施こしたプラスチック成形品。』を要旨とするものである。

而して第1、及び第2の発明において、熱収縮性樹脂フィルムに印刷を施こしても良い。

次に、第1、及び第2の発明において用いることのできる熱収縮性プラスチックフィルムの種類として、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ナイロン(NY)、ポリスチレン(PS)、ポリ塩化ビニリデン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、

ート、酢酸セルロース等のセルロース誘導体、ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレンなどのスチレン樹脂およびスチレン共重合樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチルなどのアクリル樹脂またはメタクル樹脂の単独または共重合樹脂、ロジン、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、重合ロジンなどのロジンエステル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、クマロン樹脂、ビニルトルエン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂(ポリウレタン+硝化綿などを含む)、ブチラール樹脂などのうち一種ないし二種以上を選択して使用することができる。

第1、及び第2の発明において用いられるインキの選択は、被印刷物への印刷適性、密着性等から行なわれる。例えば、熱収縮性フィルムがポリ塩化ビニルであるとき、例えば、ゴム系、アクリル系、および塩ビ系のものを用いること

直鎖状低密度ポリエチレンこれらの単体もしくは積層体(共押出フィルムなど)およびラミネート品などがある。この熱収縮性を高めるためにプラスチックフィルムに一軸延伸などの処理を施すことができる。

熱収縮性プラスチックフィルムの厚みは、包装材料の用途、他の層の強度に応じて適宜変更して決定することが望ましい。例えば、強度面からみて30 μ m以上必要であるが、100 μ mを超えるとコストアップになる恐れがある。熱収縮率は、例えばタテ方向で0~30%、ヨコ方向で15~60%である。

外層である熱収縮性プラスチックフィルムの内側表面に必要なに応じて設けられるインキとしては、ビヒクルに顔料若しくは染料の着色料、可塑剤、安定剤、その他の添加剤、溶剤若しくは希釈剤を混練してなるものを用いる。このビヒクルとしては例えば、エチルセルロース、ニトロセルロース(硝化綿)、エチルヒドロキシセルロース、セルロースアセテートプロピオネ

ができる。

第1、及び第2の発明において、インキでプラスチックフィルムの内表面に所望の文字・模様を施す方式、すなわち、印刷方式は、グラビア印刷、オフセット印刷、シルクスクリーン印刷、オフセットグラビア印刷、静電印刷、ジェットプリントなどの通常の方法でよい。また、白化防止プライマーの形成方法もインキと同じ上記印刷方式である。

次に第1及び第2の発明において用いることのできる白化防止プライマーとして例えば、~~ゴム系のプライマー~~がゴム系プライマーとしては、天然ゴム系、塩化ゴム系、塩酸化ゴム系、環化ゴム系、水素ゴム系、酸化ゴム系、チオシヤノゲンゴム系、グラフト及びブロック共重合体によるゴム系等のプライマーなどがある。

第1、及び第2の発明において、ゴム系プライマーは、好ましくは、2層とし、この2層は、各々が接触する他層の種類に応じて適宜変更することが望ましい。例えば、印刷インキ層とア

ルミニウム金属蒸着層との間にゴム系プライマー層を設ける場合、アルミニウム金属蒸着層側に塩化ゴム系プライマーを、印刷インキ層側に環化ゴム系プライマーを用いることが好適である。

ゴム系プライマー層の層厚は、プライマーの種類、塗布法、他の積層材料の種類等に応じて適宜変更することができる。例えば、その層厚が各層とも、 $0.5 \sim 2 \text{ g/cm}^2$ の割合とするとグラビアコートし易い。ゴム系プライマーの形成法としては、グラビアコート法などが好ましい。これは、熱収縮性プラスチックフィルムにコートするので、印刷インキ層およびプライマー層とも同じグラビアコートにすることが望ましいからである。

金属層は、ゴム系プライマー層の表面に、真空蒸着法、スパッタ法、イオンブレーティング法等により所望の金属膜を形成して設けることができる。この際に用いられる金属は特に制限されず、種々の金属を用いることができる。例

えば、金、銀、銅、プラチナ、鉛、亜鉛、カドミウム、ニッケル、コバルト、スズ、アルミニウム、マグネシウム、チタン、ベリリウム、リチウム、ガリウム、セレン、テルル、クロム、マンガン、アンチモン、ビスマスなどがある。

この蒸着に際して、必要性により被蒸着面の所定箇所に蒸着アンカーとシーラントプライマーを塗布し、この処理面に真空蒸着によって金属膜を形成し、次いで水洗してシーラントプライマー塗布箇所の蒸着膜を剥離させるシーラント加工を行って、部分蒸着してもよい。

金属層の厚みは、例えば $100 \sim 900 \text{ \AA}$ 、好ましくは、 $300 \sim 600 \text{ \AA}$ である。上記下限未満では金属光輝性が充分でなく、逆に上記上限を超えると高収縮時に亀裂が生じるおそれがある。

第2の発明においては、金属層の内側に熱接着性樹脂層を設ける。

この熱接着性樹脂(ホットメルト接着剤)は、融点が $60 \sim 120^\circ\text{C}$ であり、熱収縮させた際、

プラスチック成形体の外壁に密に接着するものである。この発明において用いることのできる熱接着性樹脂として、例えば、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等のロジン系、シエラック、コパール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルブチラール、カルナバロウ、カンデリラロウ、木ロウ、ミツロウ、無水ラノリンロウ、パラフィンロウ、マイクロクリスクリンワックス、モンタンロウ、地ロウ、セレシン、ベトロラタン、ワセリン、ポリエチレンワックス、塩化パラフィン、脂肪酸アミド、セラックロウ、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、サーリンなどがある。

次に第1及び第2の発明において、プラスチック成形品としてブローボトル、延伸ボトル、チューブカップ状容器、真空成形品などを適用することができる。

次に第1、及び第2の発明において熱収縮性フィルムとして、チューブ状のもの、或いはシ

ート状のものを適用できる。尚、シート状物を筒状に貼り合わせる方法として、高周波シール法、溶剤接着法、接着剤を用いる方法などがある。

熱収縮性フィルムを筒状に形成した後、プラスチック成形品を筒状に形成したもののの中に入れ、適当な方法で加熱して熱収縮させ、プラスチック成形品に密着させて本発明に係るものを得ることができる。尚、この熱収縮に際し、包装材料の熱収縮率を12%以下にすることが望ましい。この発明による包装材料を用いれば15%の熱収縮率でも外観、金属光沢は良好であるが、12%以下では完全に白化を防止することができるからである。

〔作用〕

本発明の包装材料を熱収縮させた際、ゴム系プライマー層が、熱収縮により生じた応力を吸収する緩衝材の作用をし、金属層の亀裂の発生を防止させると考えられる。ゴム系プライマー層を複数層に、特に、外側の環化ゴム系プライマー層と内側の塩化ゴム系プライマー層とから

なる2層にしたとき、著しい白化防止効果が得られる。このメカニズムは必ずしも明らかではないが、熱収縮により生じる応力を、塩化ゴム系プライマー層、環化ゴム系プライマー層の順に積層することにより徐々に緩和することができる。また、2種のプライマー層間においては、応力緩和の為ずれが生ずるものと考えられる。特に、上記の塩化ゴム系プライマー層/環化ゴム系プライマー層の積層が、プライマー層の柔軟性、堅さ、熱変形性、などにより最良の組合せであると考えられる。なお、この説明はこの発明のより良い理解のためであって、この発明の範囲を限定するものではない。

〔実施例〕

実施例1

熱収縮性塩化ビニル30 μ に硝化綿・ポリアミド系インキで絵柄を印刷し、環化ゴム系プライマーをグラビア印刷法で2度刷りしたのち、 Δd を500 \AA 厚に真空蒸着して熱収縮性フィルムを得た。次いでバスター加工により両端の蒸

着部分をエッチングし、封塞状に高周波シールして熱収縮性フィルムをチューブとした。

エチレン酢酸ビニル共重合体よりなる内容量200 α のチューブ容器にかぶせ、120℃10分間熱処理したところ、熱収縮性フィルムをチューブに固定することができ、金属光沢の良好なチューブ容器を得ることができた。

実施例2

熱収縮性塩化ビニル樹脂(PVC)50 μ /印刷層/環化ゴム系プライマー層3 μ /アルミ蒸着層400 \AA /エチレン酢酸ビニル共重合体層3 μ の層構成の熱収縮性フィルムを筒状にし、筒状にしたものの中に高密度ポリエチレン(HDPE)製の250 α 内容量のブローボトルを挿入し、150℃の熱オープン中で5分間加熱収縮させ、第1図示のようにボトル(1)の胴部に熱収縮性フィルム(2)が密着せしめられた容器を得た。

実施例3

実施例2と同様にして、但し、プラスチック

成形品として塩化ビニル樹脂(PVC)製の500 α 内容量のブローボトルを用いた。

実施例4

実施例2と同様にして但し、プラスチック成形品としてポリエステル(PET)製の1000 α 内容量の延伸ブローボトルを用いた。

実施例5

実施例2と同様にして、但し、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)製の50 α 内容量のブローボトルを用いた。

実施例6

実施例2と同様にして、但し、プラスチック成形品としてポリスチレン製の180 α 内容量の真空成形カップを用いた。

実施例2ないし6のものは美しい金属光沢を有し、美麗なものであった。

また、下表に示すように酸素バリアー性にすぐれるものであった。

表：

実施例	酸素透過度	ボトルのみの酸素透過度
2	2 ($\alpha/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$)	50 ($\alpha/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$)
3	3 (#)	20 (#)
4	0.2 (#)	0.4 (#)
5	0.5 (#)	3 (#)
6	0.5 (#)	3 (#)

〔発明の効果〕

以上詳記した通り、本発明に係るものはすぐれた金属光沢を有するものである。

また、大がかりな設備を用いずして低コストに容易に得ることができる。

また、PVCなどのコーティングによる場合に比して容易にバリアー性を付与することができる。

4. 図面の簡単な説明

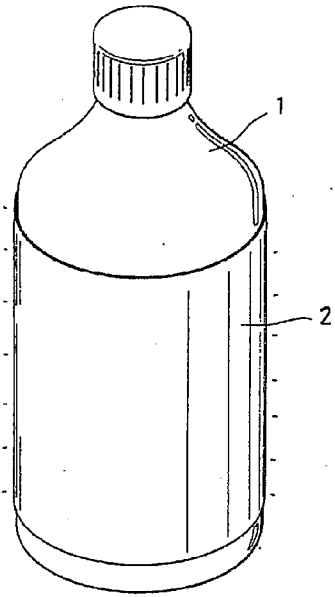
第1図は実施例2のボトルの斜視図である。

特許出願人 大日本印刷株式会社

代理人 弁理士 小 西 淳



第 1 図



<Publication No. JP-A No.63-114636>

Title "Metallic Lustered Plastic Molding"

Claims

1. A metallic lustered plastic molding, wherein a heat-shrinkable film, which comprises a metal deposition layer provided on a heat-shrinkable resin film with one or more rubber primer layers interposed therebetween, is attached to a body of the plastic molding so as to make the metal deposition layer side facing inside, and further wherein the heat-shrinkable film is heat-shrunk and attached to the body of the plastic molding.

2. The metallic lustered plastic molding according to claim 1, wherein the heat-shrinkable resin film is a heat-shrinkable resin film which comprises a printing layer.

3. A metallic lustered plastic molding, wherein a heat-shrinkable film, which comprises a metal deposition layer provided on a heat-shrinkable resin film with one or more rubber primer layers interposed therebetween and a thermally-adhesive resin layer provided on the metal deposition layer, is attached to a body of the plastic molding so as to make the thermally-adhesive resin layer side facing inside, and further wherein the heat-shrinkable film is heat-shrunk and attached to the body of the plastic molding and the thermally-adhesive resin layer is adhered to the body of the plastic molding.

4. The metallic lustered plastic molding according to claim 3, wherein the heat-shrinkable resin film is a heat-shrinkable resin film which comprises a printing layer.

Page 3, Upper left Column

The second embodiment is a metallic lustered plastic molding, wherein a heat-shrinkable film, which comprises a metal deposition layer provided on a heat-shrinkable resin film

with one or more rubber primer layers interposed therebetween and a thermally-adhesive resin layer provided on the metal deposition layer, is attached to a body of the plastic molding so as to make the thermally-adhesive resin layer side facing inside, and further wherein the heat-shrinkable film is heat-shrunk and attached to the body of the plastic molding and the thermally-adhesive resin layer is adhered to the body of the plastic molding.

Printing may be conducted on the heat-shrinkable resin film of the first and second embodiments.

Next, as examples of the heat-shrinkable plastic film which can be used for the first and second embodiments, mention can be made of: polyvinyl chloride (PVC), polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyethylene terephthalate (PET), nylon (NY), polystyrene (PS), polyvinylidene chloride, ethylene-vinyl acetate copolymer

Page 3, Right Lower Column, Lines 13-14

As the rubber primer, mention can be made of natural rubbers, chlorinated rubbers, hydrochloride rubbers, cyclized rubbers, hydrogen rubbers, oxidized rubbers, thiocyanogen rubbers

Examples

[Example 1]

A pattern was printed to a 30 μ of heat-shrinkable vinyl chloride with a soluble nitrocellulose-polyamide ink and a cyclized rubber primer is printed two times by a gravure printing and Al was vacuum deposited to the resultant by 500Å thickness to thereby obtain a heat-shrinkable film. Next, a burster process was carried out to etch both edges of the film and the film was high-frequency sealed in tube form.

The film was placed on a tube container made of ethylene-vinyl acetate copolymer which has a capacity of 200 cc to cover the container and the resultant was heat treated at 120 ° C for 10 minutes. The heat-shrinkable tube was thereby

fixed to the tube and a tube container with excellent metallic luster was obtained.

[Example 2]

A heat-shrinkable film having a structure of 50 μ of heat-shrinkable vinyl chloride resin (PVC) / printing layer / 3 g/m² of cyclized rubber primer layer / 400Å of aluminum deposited layer / 3 g/m² of ethylene-vinyl acetate copolymer was made into a tube form. A blow bottle made of high-density polyethylene (HDPE) which has a capacity of 250 cc was inserted into the tube and the resultant was heat shrunk in an oven at 150 ° C for five minutes. Thereby, a container where the heat-shrinkable film (2) was adhered to the body of the bottle (1) as shown in FIG.1 was obtained.

[Example 3]

A heat-shrinkable film was obtained in the same manner as Example 2 except that a blow bottle made of vinyl chloride resin (PVC) which has a capacity of 500 cc was used as a plastic molding.

[Example 4]

A heat-shrinkable film was obtained in the same manner as Example 2 except that an oriented-blow bottle made of polyester (PET) which has a capacity of 1,000 cc was used as a plastic molding.

[Example 5]

A heat-shrinkable film was obtained in the same manner as Example 2 except that a blow bottle made of ethylene-vinyl acetate (EVA) which has a capacity of 50 cc was used as a plastic molding.

[Example 6]

A heat-shrinkable film was obtained in the same manner as Example 2 except that a vacuum molding cap made of polystyrene which has a capacity of 180 cc was used as a plastic molding.

The heat-shrinkable films obtained in Examples 2 and 6 were excellent and had beautiful metallic luster.

They were also excellent in their oxygen barrier properties as shown in the below table.

Table

Example	Oxygen Transmission	Oxygen Transmission of bottle only
2	2 (cc/m ² · 24hr)	50 (cc/m ² · 24hr)
3	3 (cc/m ² · 24hr)	20 (cc/m ² · 24hr)
4	0.2 (cc/m ² · 24hr)	0.4 (cc/m ² · 24hr)
5	0.5 (cc/m ² · 24hr)	3 (cc/m ² · 24hr)
6	0.5 (cc/m ² · 24hr)	3 (cc/m ² · 24hr)